

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

40/68 ©Derwent - image

AN - 1995-118734 [16]

XA - C1995-054350

TI - Mfr. of polyurethane and/or polyurea mouldings - comprises reaction injection moulding modified poly:methylene:poly:phenyl:poly:isocyanate, active hydrogen cpd., aromatic di:amine chain extender, and additive

DC - A25 A26

PA - (FARB ) SUMITOMO BAYER URETHANE CO

NP - 1

NC - 1

PN - JP07041541 A 19950210 DW1995-16 C08G-018/65 6p \*

AP: 1993JP-0227771 19930729

PR - 1993JP-0227771 19930729

AB - JP07041541 A

Mfr. of polyurethane (PU) and/or polyurea mouldings comprises reaction injection moulding using polyisocyanate, **active hydrogen cpd.**, a **chain extender** and an additive, wherein (a) polyisocyanate is a **modified polymethylenepolyphenylpolyisocyanate** (contg. 15-60 wt.% polynuclear content of at least trinuclear) modified with **monofunctional active hydrogen cpd.** and (b) the chain extender is aromatic diamine contg. a nucleus substd. alkyl gp..

Pref. the content of monofunctional active hydrogen cpd. is 0.015-0.05 mol. of the polynuclear content (wt.%)..

ADVANTAGE - Method provides a polyisocyanate with relatively low viscosity and high breaking elongation. The product moulding has high rigidity. (Dwg.0/0)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-41541

(43) 公開日 平成7年(1995)2月10日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 18/65	N E V			
18/79	N F L			

審査請求 未請求 請求項の数 2 書面 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平5-227771

(22) 出願日 平成5年(1993)7月29日

(71) 出願人 000183299

住友バイエルウレタン株式会社  
兵庫県尼崎市久々知3丁目13番26号

(72) 発明者 中村 正文

兵庫県尼崎市久々知3丁目13番26号 住友  
バイエルウレタン株式会社内

(72) 発明者 山本 茂生

兵庫県尼崎市久々知3丁目13番26号 住友  
バイエルウレタン株式会社内

(72) 発明者 鈴木 賢

兵庫県尼崎市久々知3丁目13番26号 住友  
バイエルウレタン株式会社内

(54) 【発明の名称】 ポリウレタンおよび／またはポリウレア成形品の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 より簡易な製造工程で、比較的低コストで液状化されたポリイソシアネートを製造し、さらに機械的特性および物理的特性がMDIを用いた成形品に匹敵する成形品を製造する方法を提供する。

【構成】 ポリイソシアネート、活性水素化合物、鎖延長剤および必要に応じて添加剤を用いて、反応射出成形法により、ポリウレタンおよび／またはポリウレア成形品を製造する方法において、a) ポリイソシアネートが、3核体以上の多核体を15～60重量%含むポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートを単官能活性水素化合物で変性したポリイソシアネートであり、b) 鎖延長剤が、核置換アルキル基を有する芳香族ジアミンであるポリウレタンおよび／またはポリウレア成形品の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリイソシアネート、活性水素化合物、鎖延長剤および必要に応じて添加剤を用いて、反応射出成形法により、ポリウレタンおよび／またはポリウレア成形品を製造する方法において、a) ポリイソシアネートが、3核体以上の多核体を15～60重量%含むポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートを単官能活性水素化合物で変性したポリイソシアネートであり、b) 鎖延長剤が、核置換アルキル基を有する芳香族ジアミンであるポリウレタンおよび／またはポリウレア成形品の製造方法。

【請求項2】 変性したポリイソシアネートが、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート1000gに対し、単官能活性水素化合物を〔3核体以上の多核体含量(重量%)×0.015～0.05〕モル加えて反応させて変性したものである請求項1に記載のポリウレタンおよび／またはポリウレア成形品の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 ポリウレタンおよび／またはポリウレア成形品は、その物理的性状に応じて、座席のクッション、自動車用部品、電子・電気機器用部品などに利用されており、近年は、自動車用部品として内装材、外装材への応用が進んでおり、とくに微細な気泡を有するポリウレタンおよび／またはポリウレア成形品が、自動車のバンパー、アームレスト、ハンドルなどに広く用いられている。

## 【0002】

【従来の技術】 ポリウレタンおよび／またはポリウレア成形品は、ポリイソシアネート、活性水素化合物、鎖延長剤および必要に応じて添加剤からなる反応混合物を密閉できる型に導入することによって製造されている。

【0003】 ポリイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート（以下、MDIという。）、ポリフェニルポリメチレンポリイソシアネート（以下、ポリメリックMDIという。）、キシリレンジイソシアネートあるいはこれらのポリイソシアネートを変性したものなどが用いられているが、バンパー、アームレスト、ハンドルなどには、反応直後の成形品の強度の発現が早く、また成形品の物性に優れたMDIが広く用いられている。

【0004】 このMDIは常温で固体のため、通常これを変性して液状化して用いられているが、その変性方法としては、ウレタン変性とカルボジイミド変性（あるいはウレトイミン変性）があり、両変性方法を順次行ったり、両変性方法により変性したポリイソシアネートを混合して用いられている。ウレタン変性とは、MDIを少量の低分子量のジオール、トリオールなどと反応させ、MDIのイソシアネート基の数～数10%をウレタン基に変える方法である（特開平3-74357）。カルボ

ジイミド変性（あるいはウレトイミン変性）とは、2個のイソシアネート基から炭酸ガスが脱離してカルボジイミド基を生成する反応を利用したもので、MDIを高温で加熱したり、触媒の存在下で反応させる方法であり、特公昭45-7545、特開昭51-122023などに示されている。

【0005】 活性水素化合物は、分子量が500～20000、好ましくは800～15000のポリエーテルポリオール、ポリマーポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリアミンなどである。鎖延長剤は、分子量が62～500の多価アルコール、多価アミンなどであり、特公昭54-17359、特公平1-34527、特開昭57-74325、特公昭63-47726などに示されている。

【0006】 成形品の形状保持性、寸法安定性を改良するためにガラス繊維、ロックウール、マイカなどを補強剤、充填剤として添加することも知られている（プラスチックエージ、1986年4月号119～126頁）。また活性水素化合物の大半を前もってポリイソシアネートと反応させておくことによって、成形品の熱変形温度などの熱的特性を大きく改良する方法も知られている（特開平3-7721）。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、かかる製造方法は、ポリイソシアネートとして比較的高価なMDIを用い、さらに液状化するためにこれを変性することは、ポリイソシアネートの製造工程を複雑化し、それに伴うコストの大幅な引き上げを招き、成形品の新たな分野への応用を広げる上で大きな障害になっている。

【0008】 一方、ポリメリックMDIは、常温で液状を示し、MDIに比べコストも低いことからこれを用いて成形品のコストダウンを企てることも検討されてきたが、反応混合物の型内での流れ性が低下し、また成形品の破断伸び、引裂強度、耐摩耗性などの機械的特性および温度変化に対する剛性の変化さらに高温におけるタレ変形（ヒートサグ）などの物理的特性が著しく劣悪化するために、極めて少量のポリメリックMDIをMDIの液状化の助けとして加えるか、あるいはこれらの特性を損なうことを承知でコストダウンを企てることしかされてこなかった。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、より簡易な製造工程で、比較的低コストで液状化されたポリイソシアネートを製造し、さらに機械的特性および物理的特性がMDIを用いた成形品に匹敵する成形品を製造する方法について鋭意検討を重ねた結果、本発明を完成するに至った。

【0010】 本発明は、ポリイソシアネート、活性水素化合物、鎖延長剤および必要に応じて添加剤を用いて、反応射出成形法により、ポリウレタンおよび／またはポ

リウレア成形品を製造する方法に関するものである。

【0011】ポリイソシアネートは、2核体であるMDIを85～40重量%と3核体以上の多核体を15～60重量%含み、平均官能度が2.2～3.0であるポリメリックMDIを、単官能活性水素化合物、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール（以下、IPAという。）、2-エチルヘキサノール、オレイルアルコール、ステアシルアルコールなどの脂肪族アルコール、エチルアミン、プロピルアミンなどの脂肪族アミン、N-メチル-N-エチルアミン、N-メチル-N-プロピルアミンなどの脂肪族第2級アミン、ベンジルアルコール、フェノキシエタノールなどの芳香族アルコール、あるいはこれらの混合物で変性することによって平均官能度をMDIの変性体にほぼ等しい程度にしたポリメリックMDIの変性体である。ポリメリックMDIの変性体は、好ましくはポリメリックMDI 1000gに対し、単官能活性水素化合物を〔3核体以上の多核体含量(重量%)×0.015～0.05〕モル加えて反応させたものである。平均官能度は1.9～2.2になる。かかる変性体は、低温における液状安定性をさらに改良するため、あるいは成形品の物性を改良するために、ジオール、トリオールなどを用いてさらにウレタン変性したり、高温で加熱したり、触媒の存在下で反応させることによってカルボジイミド変性したりすることも可能である。

【0012】鎖延長剤は、核置換アルキル基を有する芳香族ジアミン、例えば、ジエチルトルエンジアミン（以下、DETD Aという。）、t-ブチルトルエンジアミンである。エチレングリコール（以下、EGという。）、1,4-ブタンジオールなどのジオール、トリメチロールプロパンなどのトリオール、分子量500以下の低分子量のポリオール、エチレンジアミンのアルキレンオキシド付加物などを併用することも可能である。

【0013】活性水素化合物は、分子量500～20000、好ましくは800～15000のポリエーテルポリオール、ポリマーポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリアミンなどである。

【0014】ポリイソシアネートおよび/または活性水素化合物には、必要に応じて触媒、内部離型剤、整泡剤、発泡剤、難燃剤、酸化防止剤などを添加してもよい。その添加量は、通常、ポリイソシアネートと活性水素化合物の合計100重量部に対して、10重量部以下、好ましくは0.1～5重量部である。触媒は、例えば、ジブチル錫ジラウレートなどの有機金属化合物、トリエチレンジアミンなどの第3級アミンである。内部離型剤は、例えば、脂肪酸金属塩のアミン溶液、シリコン化合物である。整泡剤は、例えば、シリコン化合物である。発泡剤は、例えば、空気、含フツ素化合物（例えば、フロン11、フロン123、フロン141b）、炭化水素（例えば、ペンタン、シクロペンタン）であ

る。さらに、成形品の表面鮮映性を損なわない程度のガラス繊維、ロックウール、ガラスフレーク、マイカ、ワラストナイトなどの強化充填剤を併用してもよい。これらの原料を反応射出成形機を用いて密閉できる型に導入することによって破断伸びや引裂強度が高く、ヒートサグが高いポリウレタンおよび/またはポリウレア成形品を製造することができる。

【0015】

【実施例】参考例、実施例および比較例を示し、本発明を具体的に説明する。

【0016】参考例1

2核体含量が50%のポリメリックMDI 1000gを60℃に加熱し、IPA 71.4g（1.18モル）と水酸基価500mg KOH/gのポリプロピレングリコール（以下、PPGという。）42.5g（0.19モル）を撈拌しながらそれぞれ2回に分けて加えた。さらに、70℃で5時間反応させて、イソシアネート含量22.2%の均一なイソシアネート混合物を得た。この液の25℃の粘度は、6200cpsであった。

【0017】参考例2

2核体含量が50%のポリメリックMDI 1000gを60℃に加熱し、IPA 91.7g（1.52モル）を撈拌しながら2回に分けて加えた。さらに、70℃で5時間反応させて、イソシアネート含量23%の均一なイソシアネート混合物を得た。この液の25℃の粘度は、2300cpsであった。

【0018】参考例3

2核体含量が45%のポリメリックMDI 1000gを60℃に加熱し、撈拌しながら2-エチルヘキサノール 142g（1.09モル）を2回に分けて加えた。さらに70℃で5時間反応させて、イソシアネート含量23.1%で800cps（25℃）の均一なイソシアネート混合物を得た。

【0019】参考例4

2核体含量が45%のポリメリックMDI 550gとMDI 450gを混合し、2核体含量70%（3核体以上の多核体含量が30%）のポリイソシアネートを調整し、これを60℃に加熱してIPA 86.3g（1.43モル）を撈拌しながら2回に分けて加えた。さらに70℃で5時間反応させて、イソシアネート含量24.2%の均一なイソシアネート混合物を得た。この液の25℃の粘度は、1200cpsであった。

【0020】実施例1

トリメチロールプロパンにプロピレンオキシド（以下、POという。）とエチレンオキシド（以下、EOという。）（PO：EOのモル比83：17）を付加して得た分子量6000のポリエーテルポリオール15200gにエチレンジアミンにPOを付加して得た分子量3600のポリエーテルポリオール400g、DETD A 4200g、さらにジブチル錫ジラウレート20gおよびト

5

リエチレンジアミンの33%ジプロピレングリコール溶液20gを加え、回転数240/分の攪拌機(サタケ可搬攪拌機525N-1.5)を用いて30分間攪拌してポリオール混合物を得た。このポリオール混合物と参考例1で得たイソシアネート含量22.2%のイソシアネート混合物とを反応射出成形機(ポリウレタンエンジニアリング社製PEC-MC104R)を用いて100:60の重量比で70℃の平板状の型内に1秒間で混合注入し、30秒後に脱型して幅300mm、長さ700mm、厚さ3mmの成形品を得た。この成形品を120℃で30分間熱処理した後、物性を測定した。結果を第1表に示す。

#### 【0021】実施例2

実施例1に示したポリオール混合物と参考例2で得たイソシアネート混合物とを実施例1と同じ反応射出成形機を用いて100:58の重量比で型内に混合注入して成形品を得た。この成形品を120℃で30分間熱処理した後、物性を測定した。結果を第1表に示す。

#### 【0022】実施例3

実施例1に示したポリオール混合物と参考例3で得たイソシアネート混合物とを実施例1と同じ反応射出成形機を用いて100:59の重量比で型内に混合注入して成形品を得た。この成形品を120℃で30分間熱処理した後、物性を測定した。結果を第1表に示す。

#### 【0023】実施例4

実施例1に示したポリオール混合物と参考例4で得たイソシアネート混合物とを実施例1と同じ反応射出成形機を用いて100:55.5の重量比で型内に注入して成形品を得た。この成形品を120℃で30分間熱処理した後、物性を測定した。結果を第1表に示す。

#### 【0024】比較例1

2核体含量が99%のMDI1000gにトリプロピレングリコール(以下、TPGという。)151gを2回に分けて加え、参考例1と同様に反応させてイソシアネート含量22.8%の均一な液状物を得た。25℃の粘度は、700cpsであった。実施例1に示したポリオール混合物とこの液状物とを反応射出成形機を用いて100:58の重量比で型内に注入して成形品を得た。得られた成形品の物性測定結果を第2表に示す。

#### 【0025】比較例2

2核体含量が45%のポリメリックMDI550gとMDI450gを混合し、3核体以上の多核体の含量が3

6

0%のポリイソシアネートを調整し、これを60℃に加熱し、水酸基価500mgKOH/gのPPG62g(0.27モル)を攪拌しながら2回に分けて加えた。さらに70℃で5時間反応させて、イソシアネート含量28%の均一な液状物を得た。25℃の粘度は120cpsであった。実施例1に示したポリオール混合物とこの液状物とを反応射出成形機を用いて100:48の重量比で型内に注入して成形品を得た。得られた成形品の物性測定結果を第2表に示す。3核体以上の多核体が30%加わるだけで剛性、破断伸びが著しく低下した。

#### 【0026】比較例3

トリメチロールプロパンにPOとEO(PO:EOの重量比80:20)を付加して得た分子量6000のポリエーテルポリオール15000gにトルエンジアミンにEOとPO(EOとPOの重量比46:54)を付加して得た分子量480のポリエーテルポリオール600g、EG2850g、リエチレンジアミンの32%ジプロピレングリコール溶液45g、ジブチル錫ジラウレート3g、フロン11900gを加え、攪拌してポリオール混合物を得た。このポリオール混合物と比較例1で得た液状物とを反応射出成形機を用いて100:90の重量比で型内に注入して成形品を得た。120℃で30分間熱処理後、この成形品の物性を測定した。結果を第2表に示す。ヒートサグが実施例1に比べ2倍以上になっている。

#### 【0027】比較例4

比較例3に示したポリオール混合物と比較例2で得たイソシアネート混合物とを反応射出成形機を用いて100:85の重量比で型内に注入して成形品を得た。この成形品を120℃で30分間熱処理後、物性を測定した。結果を第2表に示す。常温の曲げモジュラスが上昇したにもかかわらず、ヒートサグが実施例1に比べ約5倍に低下し、破断伸びも大きく低下している。

#### 【0028】比較例5

2核体含量が50%のポリメリックMDI1000gにEG150g(0.67モル)を2回に分けて加え、参考例1と同様に反応させてイソシアネート含量22.5%の液状物を得た。この液の25℃の粘度は、33,000cpsであった。この液は、高粘度のため、成形に用いることができなかった。

#### 【0029】

#### 【表1】

[0030]

第1表

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
鎖延長剤	DETD A	DETD A	DETD A	DETD A
ポリメリックMDIの 2核体含量	50%	50%	45%	70%
変性に用いたアルコール	IPA PPG	IPA	2-エチル ヘキサノール	IPA
単官能活性水素化合物 のモル数	1.18	1.52	1.09	1.43
成形品密度 (g/cm <sup>3</sup> )	1.04	1.05	1.05	1.05
曲げモジュラス (Kg/cm <sup>2</sup> )	3800	4000	3500	3800
引裂強度 (Kg/cm <sup>2</sup> )	215	215	210	200
破断伸び (%)	175	165	180	190
ヒートサグ (mm)	7	6	6.5	10

[表2]

(5)

特開平7-41541

第2表

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
鎖延長剤	DETD A	DETD A	EG	EG
ポリメリックMDIの 2核体含量	99%	70%	99%	70%
変性に用いたアルコール	TPG	PPG	TPG	PPG
単官能活性水素化合物 のモル数	0	0	0	0
成形品密度 (g/cm <sup>3</sup> )	1.05	1.05	1.08	1.08
曲げモジュラス (Kg/cm <sup>2</sup> )	4000	2600	2700	5000
引裂強度 (Kg/cm <sup>2</sup> )	240	210	240	240
破断伸び (%)	200	160	200	135
ヒートサグ (mm)	9	8	18	35

【0031】

【発明の効果】従来、低分子量の多価アルコールを鎖延長剤として使用する場合、温度に対する剛性の依存性が余りに大きくなるためポリイソシアネートとしての使用に適さなかったポリメリックMDIが、芳香族ジアミンを鎖延長剤として使用すれば、ほとんどその欠点を示さないことが見出された。また、ポリメリックMDIは、官能性が高いため、反応混合物の流れ性を阻害し、成形品の破断伸びを低下させるなどの欠陥を有しているが、単官能活性水素化合物を反応させることによって、平均官能度を調整すれば、比較的低粘度で成形品に高い破断

伸びを与えるポリイソシアネートが得られることが見出された。さらに、ポリイソシアネートに含まれる3核体以上の多核体が引き起こすと予測される成形品の高温度安定性に何ら悪影響を及ぼさないことのみならず、単官能活性水素化合物を用いて変性することによって成形品により高い剛性を与えることが見出された。かかる単官能活性水素化合物で変性したポリメリックMDIと芳香族ジアミン鎖延長剤を用いて、反応射出成形法により、MDIを用いた成形品に匹敵する諸特性を有する成形品を比較的低コストで製造することができる。